

41

⑤ Int. Cl.
O 08 g 17/02
O 08 g 17/08
D 01 f
O 09 j

⑥ 日本分類
28(5) D 111
28(5) D 122
42 D 12
24 J 64

日本国特許庁

⑩ 特許出願公告

昭47-47870

特許公報

④ 公告 昭和47年(1972)12月2日

発明の数 1

(全17頁)

1

2

⑨ 耐熱性ポリエステル製造法

⑦ 特 願 昭45-44581

⑧ 出 願 昭45(1970)5月26日

優先権主張 ⑨ 1969年5月28日 ⑩ アメリカ合衆国 ⑪ 828484

⑬ 発 明 者 ステイーヴ・ガスト・コッテイヌ
アメリカ合衆国ニューヨーク州アムハースト・アカシア・ドライブ 64

同 ジェームズ・エコバイ
アメリカ合衆国ニューヨーク州パツファロー・ラスキン・ロード 465

同 バーナード・エドワード・ノワク
アメリカ合衆国ニューヨーク州ラシカスター・セネカプレイス 148

⑭ 出 願 人 ザ・カーボランダム・カンパニー
アメリカ合衆国ニューヨーク州ナイアガラフォールズ・パツファロー・アヴエニュー 1625

代 理 人 弁理士 小田島平吉

図面の簡単な説明

図面は本発明の共重合ポリエステルのある態様のものについて、その軟化点或いは融点を図示したものである。

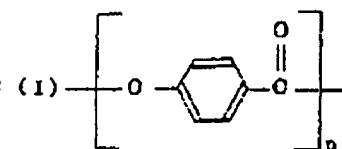
発明の詳細な説明

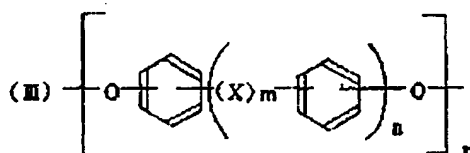
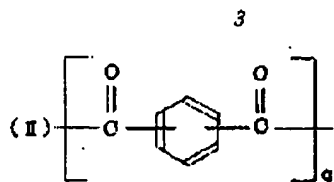
パラオキシベンゾイル・ホモポリエステルは業界では公知の物質であるが、そのものの分子量が低いこと及び溶解するより熱分解し易いという傾向のために、従来工業的利用価値は殆どなかつた。このポリエステルが溶解できないということは、キャスティング、射出成形、或いは押出成形等の通常用いられる成形法の利用を不可能にするものである。更にまた、これらのポリエステルで基体を被覆したり、これらのポリエステルを繊維に紡

糸することも、従来極めて困難か又は不可能であつた。このようなオキシベンゾイルポリエステルの製造法は、エロネイの米国特許第 2728747 号、カルドウエルの米国特許第 2600376 号及びジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス第 2 巻第 5 号(1959年)198~202 頁のギルケイ等の報告「ヒドロキシ安息香酸のポリエステル」に記載されている。

従つて本発明の目的は、従来の類似のポリエステルの欠点が発端となし所のパラオキシベンゾイル単位を含有する新規なポリエステルの提供することである。また別の目的は、溶解はしないが 399℃(750°F)ないし 593℃(1100°F)の範囲の軟化点を有する所のパラオキシベンゾイル単位を含有するポリエステルの提供することである。更に別の目的は、耐熱性であるが 204℃(400°F)ないし 427℃(800°F)の範囲の融点を有する所のパラオキシベンゾイル単位を含有するポリエステルの提供することである。更に別の目的は、パラオキシベンゾイル単位を含有するポリエステルの製造する新規な方法を提供することである。また別の目的は、通常の方法によつて形成することのできるパラオキシベンゾイル単位を含有する新規なポリエステルの提供することである。更に別の目的は、新規な被覆された基質を提供すること、及び新規な繊維を提供することである。更に他の目的及び利点は、以下に述べる記載を参照すれば当業者には明らかになるであろう。

本発明の方法によれば、下記の式(I)、(II)及び(III)の反復単位を有するポリエステルが提供される。

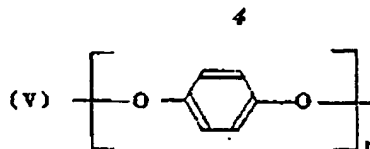
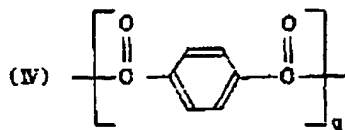




〔上式においてXは-O-又は-SO₂-であり；mは0又は1であり；nは0又は1であり；q：r=10：15ないし15：10であり；p：q=1：100ないし100：1であり；p+q+r=3ないし600好ましくは30ないし200であり；式(I)又は(II)の単位のカルボニル基は式(I)又は(II)の単位のおキン基に結合し；式(I)又は(II)の単位のおキン基は式(I)又は(II)の単位のカルボニル基に結合す 20る。〕

本発明によれば、上記の構造のポリエステルは、パラオキシベンゾイル・ホモポリエステルか或いは式(II)及び(III)の単位から実質的になるポリエステル 25のいずれよりも、低い軟化点又は融点を示すことが見出された。

上記の本発明のポリエステルにおいては、式(III)の単位のカルボニル基は互いにメタの位置又はパラの位置に存在するものであり、特にパラの位置がより好ましい。同様に、式(III)の単位のおキン基もメタ位又はパラ位に存在するものであり、特にパラ位の方がより好ましい。式(III)におけるnが1の場合には、“パラ位”とは4・4'-位置のことであり、“メタ位”とは3・4'-位置又は3・3'-位置のことを指すものとする。 35本発明の好適な実施態様では式(III)のnは0であり、カルボニル基もおキン基共に互にパラ位にあり、且つポリエステルは上記式(I)の反復単位と、下記(IV)及び(V)式の反復単位とよりなるものである。



本発明の他の態様によれば、多数のメタフェニレン基をポリエステル基の骨格中に導入すれば、得られた共重合ポリエステルの軟化点又は融点は低下する。一般にメタフェニレン基対パラフェニレン基の比率は1：10よりは大であり、好ましくは1：10ないし10：1の範囲にある。

式(I)、(II)及び(III)の単位を供給する反応成分は広汎に変化する比率で使うことができる。然しながら高い分子量を得るためには、これらの反応成分のモル比は注意深く調整することが必要であり、そのため式(II)の単位を持つジカルボニル化合物対式(III)の単位を持つジオキシン化合物のモル比は、10：15ないし15：10の範囲、好ましくは10：11ないし11：10の範囲、理想的には、10：10の範囲に維持される。式(I)のパラオキシベンゾイル単位を導入する反応成分も広汎に変化するモル比で存在することができるが、一般には式(I)の単位を有する反応成分対式(II)の単位を有する反応成分のモル比は、1：100ないし100：1の範囲、好ましくは10：100ないし100：10の範囲で存在する。


本発明のポリエステルは500ないし72000の範囲に亘つて広汎に変化する分子量を有することができ、一般にはその分子量は3500ないし25000である。それ故p、q及びrの総和は一般に3ないし600であり、通常は30ないし200である。

本発明のポリエステルはランダム共重合体、ブロック共重合体又は高度に秩序化された共重合体のいずれでも可能であり、種々の方法によつて合成することができる。一般には高分子量のパラオキシベンゾイル・ホモポリエステルを合成するために有用な公知方法を、本発明の共重合ポリエステルを製造するために採用することができる。 40一般には、式(III)のパラオキシベンゾイル化合物を、式(III)のジカルボニル化合物及び式(III)のジオキシン化合物と反応式(I)の如く反応せしめて、式(IV)のポリエステルを製造する。

6


$$\begin{array}{c}
 \text{R}^1\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^2 + \text{R}^3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^4 + \text{R}^5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\left(\text{C}_6\text{H}_4(\text{X})\right)_m-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OR}^6 \\
 \text{(Ⅵ)} \qquad \qquad \qquad \text{(Ⅶ)} \qquad \qquad \qquad \text{(Ⅷ)} \\
 \longrightarrow \left[\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\left(\text{C}_6\text{H}_4(\text{X})\right)_m-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n
 \end{array}$$

本発明の耐熱性ポリエステルを製造するための好適な方法は次のようなものである。パラヒドロキシ安息香酸を式(Ⅲ)の芳香族ジカルボニル化合物と式(Ⅴ)のモノエステルの存在下に反応せしめて、式(Ⅵ)のトリエステルを製造する。

(x) 

$$(X) \quad \text{R}^3\text{OO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$$

このトリエステルをついで式(XII)のジヒドロ
キシベンゼンと反応せしめて、平均の式が(XIII)
のポリエステルを製造する。

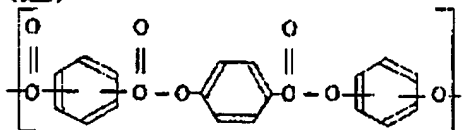
(ix) 

(但し上式中で水酸基は互いにメタ又はパラ位にあるものとする。)

7

8

(XII)



式(X)の化合物の好適な例は、例えばフェニルベンゾエート、フェニルプロピオネート及び最も好ましいものとしてフェニルアセテートがある。

パラヒドロキシ安息香酸を式(XI)のジカルボニル化合物及び式(X)のモノエステルと混合する温度は、反応が起る様な温度ならば如何なる温度でもよいが、通常は約50〜220℃、好ましくは約160〜200℃がよい。上記の温度より低い温度では、反応速度が遅くなり経済的に不利であり、またより高い温度では、パラヒドロキシ安息香酸が好ましくない脱カルボキシル反応を起し易い傾向がある。大気圧より高い圧力、或いは大気圧より低い圧力でも反応は行ない得るが、大気圧下で反応を行なうのが便利であり、従つて好ましい。触媒はすべての反応において、必ずしも必要なものではないが、反応速度を上げるために用いた方が有利である。好ましい触媒はLewis酸のようなガス状の酸触媒であり、ハロゲン化水素が好ましく、とりわけHOIが好適である。

上記のトリエステルとジヒドロキシベンゼンとの縮合反応は約200〜400℃、好ましくは約250〜350℃で行なうことができる。より低い温度では、反応速度は遅くなり経済的に不利となり、またより高い温度ではポリエステルが分解する傾向がある。分子量が高い方が熱安定性にとつて有利であるから、反応温度は分子量が増加するように、上記の温度範囲において段階的に高めていくのが好ましい。この縮合反応を何ら触媒を使用せずとも実施可能であるが、適当な縮合用触媒の触媒量の存在下で反応を行なう方が好ましい。数多くの公知のエステル交換反応用触媒の中のあるものを使用できるが、それらの触媒の例としては、例えばナトリウムアルコキシド；チタニウム・オゾンチタネートの如きチタンアルコキシド；ナトリウム・チタン・アルコキシド；水酸化リチウム；及びバタールエンスルホン酸があげられる。

上記の反応は溶融状態で実施することもできる

が、好ましくは高沸点の熱伝導用液体媒質の存在下で実施する。適当な熱伝導用媒質の例としては、例えばターフェニル類；ダウサムAという商品名で市販されている73.5%ジフェニルオキサイドという26.5%ジフェニルの共融混合物；サミノールFRという商品名で市販されている塩素化ビフェニルのような各種のポリ塩素化ポリフェニル類の混合物；サミノール77という商品名で市販されている、400℃以上の沸点のポリ芳香族エーテル類、及びメタ及びパラ異性体の混合物からなっているそれらの混合物があげられる。

本発明明細書で用いる“低級”という用語は（例えば低級アルキルあるいは低級アルコキシ等におけるが如き）、炭素数が1ないし6個の場合をいうのである。フェニレン基は置換基を有しない方が望ましいが、本発明の新規なポリエステルは物理的及び化学的特性に対し実質的な影響を与えない限り、1個ないし3個の置換基を有してもよい。好適なこれら置換基の例としては、例えば塩素、弗素、臭素の如きハロゲン；メチル、エチル或いはイソプロピル基の如き低級アルキル基；エトキシ基の如き低級アルコキシ基があげられる。

本発明のポリエステルは広汎な用途があり、すぐれた高温特性を有する繊維、フィルム、及びコーティングを製造するのに用いることができる。更に磨耗性物体に対する接着剤としての用途があり、また通常の方法に従つて圧縮成形を行ない、異常に高い屈曲モジュラスの値を有する製品を作ることができる。特に有用な用途は、鉄や鋼の何き基材に対して耐熱性の保護被覆を与えるという用途である。本明細書において“融点”という用語は、ポリエステルが固体から粘潤な液体に変化する温度のことをいう。また“軟化点”という用語は、ポリエステルの熱板に対する移行が始めて起る温度のことを言い、この温度は、粒状のポリエステルの熱板の上に置き、その粒状物からポリエステルの一部が無板の方への移行が起る最低の温度を検知することによつて、測定されるものである。

本発明は更に以下に述べる実施例によつて詳細に説明されるが、ここでは部及び%はすべて特記しない限り重量によるものである。これらの非限定的実施例によつて、当業者が容易に本発明を実施出来るよう、種々の実施態様が説明される。

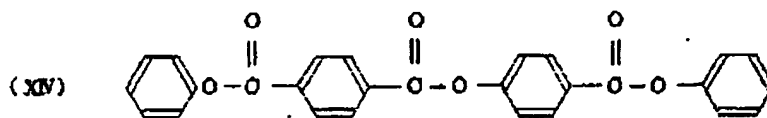
実施例 1

本実施例により、以下に本発明の新規なポリエステル合成法を説明するが、実施例1の方法で得られたポリエステルはポリエステルAと称する。

下記に述べる各種成分の所定量を用いて合成を行なう。

| 成分 | 物質名 | 使用量 | |
|----|--------------|-----|------|
| | | グラム | モル |
| A | パラヒドロキ安息香酸 | 138 | 1 |
| B | フェニルアセテート | 170 | 1.25 |
| C | サリチノール 77 | 500 | — |
| D | ジフェニルテレフタレート | 318 | 1 |
| E | 塩化水素 | — | — |
| F | パラヒドロキノン | 111 | 0.01 |
| G | サリチノール 77 | 500 | — |

※ 温度計、攪拌機、窒素及び HCl 用の導入口及びコンデンサーへの出口を備え付けた四つ口の丸底フラスコに、成分Aから成分Dまでの成分を導入する。窒素を入口から徐々に導入する。フラスコ及び内容物を180℃に加熱し、そこでHClを反応混合物中へバツプルさせる。出口のヘッド温度を外部加熱により110～120℃に維持して、その間にパラヒドロキ安息香酸とフェニルアセテートとのエステル交換反応を行なわせる。10 フラスコとその内容物を180℃で6時間攪拌し、そこでHClを通ずるのを中止して、出口のヘッド温度を180～190℃に上昇させ、混合物を220℃で3.5時間攪拌する。この時点までに、159グラムの留出物がコンデンサーに捕集される。15 フラスコの内容物は成分C及び実質的に式(XIV)のトリエステルとから成っている。



ついで成分Fを加えて、温度を徐々に220℃から320℃まで10時間の時間をかけて上昇せしめる(昇温速度は10℃/時間)。攪拌を320℃で16時間続行し、ついで更に340℃で3時間攪拌を行なつてスラリーを形成せしめる。フェニルアセテート、酢酸、フェニルアセテートからなる留出物の量は384グラムである。成分Gを添加し、反応混合物を放置して冷却し70℃に至らしめる。アセトン(750ml)を添加し、スラリーを濾過し、固体はアセトンでソックスレー抽出器を用いて抽出し、成分C及び成分Gを除去する。固体を110℃で1昼夜真空乾燥して、そこで得られた粉末(320グラム、理論量の89.2%)をポリエステルAと名づける。

熱的性質:

ポリエステルAの融点の測定値は493℃(920°F)である。空気中における示差熱分析によれば、416℃(780°F)で強い吸熱が生じた。

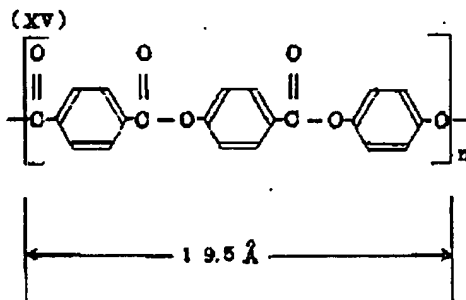
510℃(950°F)で強い吸熱が生じた。空気中における等温熱天秤分析によれば400℃(752°F)で3時間後の重量損失は5%であった。

このポリエステルから繊維が製造できる。即ちこの物質に482℃(900°F)で圧力をかけてラム押出を行ない、溶融物を製造し、このものから繊維物質を形成させることができる。この繊維は空中で471℃(880°F)もの高温に加熱した場合でも、極めて大きな耐熱安定性と寸法安定性を示す。

この共重合ポリエステル繊維に対し、エッセルフィルターを用いた銅の放射X線により、X線回折を行なつた。回転カメラを用い、繊維は繊維軸のまわりに回転せしめた。得られた写真は、赤道線(ゼロ次層)に沿つての数個の干渉線と、上方の層線上の数個の干渉点とを示す。層線の解析によつて繊維軸に沿つて周期が約19.5Åであり、繊維

11

軸に直角方向の主要な面間距離は約4.5Åであることが判明した。4.5Åの干渉線は強度が最高である。データを解析した結果、単位セルは1つの軸長が約19.5Åであり、他の2つの軸長は約4.5Åであつて、斜方晶系か又は正方晶系に属する。19.5Åという長さは式(XV)の構造に対応するものである。



(上式でnは10~70である)

ポリエステルAの分子量は4086であつた。

ポリエステルAは510℃で2つのロールミルにより圧縮することができる。このようにして繊維を成形することが可能であり、この繊維は空中で470℃までは極めて大きい寸法安定性を有する。数本の繊維を一緒にして、56グラムの荷重を用いて、空気中で加熱領域中で加熱を行なつた。加熱は343℃以上で6時間、427℃以上で5時間、441℃以上で1.5時間、470℃以上で45分間行なつた。そのまゝ400℃で3%の伸長が生じた。また441℃で更に3%の伸長が生じたが、この伸長は非結晶領域の性質に帰因するよりは、むしろ配向に帰因するようである。

ポリエステルAのサンプルを482℃(900ヤ)、281kg/cm²(4000psi)の条件でテスト試料に圧縮成形した。このテスト試料は429kg/cm²(6000psi)の平均屈曲強度、0.78×10⁹psiの平均屈曲モジュラス及び1.34%の平均伸度(average strain)を有していた。

実施例 2

この実施例によつて得られたポリエステルをポリエステルBと称する。製造条件は下記の各成分の所定量によつて製造した。

12

| 成分 | 物質名 | 使用量 | |
|----|--------------|------|-------|
| | | グラム | モル |
| A | パラヒドロキシ安息香酸 | 138 | 1 |
| B | フェニルアセテート | 170 | 1.25 |
| C | サミノール 77 | 500 | - |
| D | ジフェニルテレフタレート | 159 | 0.50 |
| E | 塩化水素 | - | - |
| F | ハイドロキノン | 55.5 | 0.508 |
| G | サミノール 77 | 500 | - |

15 実施例1と同様な方法で製造を行ない、成分Fを添加する直前までに、106グラムの留出物が捕集され、全体の操作中に捕集された留出物の全量は312グラムであつた。ポリマーの収量は320グラム(理論量の96%)であり、これをポリエステルBと名づけた。

ポリエステルBの分子量は約4100であつた。

熱的性質:

ポリエステルBの軟化点の測定値は438℃(820ヤ)であつた。示差熱分析によれば、380~410(716~770ヤ)に弱い吸熱が見られ、538℃(1000ヤ)に強い吸熱が見られた。空気中における等温熱天秤分析によれば、400℃(752ヤ)で3時間後の重量損失は11%であつた。

実施例 3

この実施例によるポリエステルをポリエステルCと称する。製造に用いた成分及びその使用量は下記の如くである。

13

| 成分 | 物質名 | 使用量 | |
|----|--------------|------|-------|
| | | グラム | モル |
| A | パラヒドロキシ安息香酸 | 276 | 2 |
| B | フェニルアセテート | 340 | 2.5 |
| C | サリチノール 77 | 500 | - |
| D | ジフェニルテレフタレート | 159 | 0.5 |
| E | 塩化水素 | - | - |
| F | ハイドロキノン | 56.5 | 0.505 |
| G | サリチノール 77 | 500 | - |

製造方法は実施例1で述べたのと全く同様であり、成分Fを添加する直前までに204グラムの

15 留出物が捕集され、実験中における留出物の全量は363グラムであつた。ポリマー粉末の収量は316グラム(理論量の87.5%)であつた。これをポリエステルOと名づける。

ポリエステルOの分子量は約4100であつた。

熱的性質:

ポリエステルOの軟化点の測定値は432℃(810°F)であつた。示差熱分析によれば、375℃(707°F)に弱い吸熱、410℃(770°F)に中程度の吸熱、521℃(970°F)に強い吸熱が見られた。空気中の等温熱天秤分析によれば、400℃で3時間後の重量損失は5.5%であつた。

実施例 4

本実施例によるポリエステルをポリエステルDと称する。製造に用いた成分の種類及びその使用量は下記の如くである。

| 成分 | 物質名 | 使用量 | |
|----|--------------|------|-------|
| | | グラム | モル |
| A | パラヒドロキシ安息香酸 | 373 | 2.7 |
| B | フェニルアセテート | 460 | 3.38 |
| C | サリチノール 77 | 500 | - |
| D | ジフェニルテレフタレート | 47.7 | 0.15 |
| E | 塩化水素 | - | - |
| F | ハイドロキノン | 16.7 | 0.152 |
| G | サリチノール 77 | 500 | - |

14

製造方法は実施例1と全く同様に行ない、成分Fの添加前の留出物の量は185グラム、実験中の留出物の全量は53.9グラムであり、ポリエステルDの収量は330グラム(理論量の91.7%)であつた。

ポリエステルDの分子量は約4100であつた。

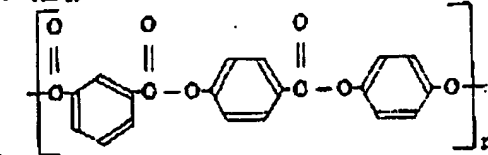
熱的性質:

ポリエステルDの軟化点の測定値は477℃(890°F)であつた。示差熱分析によれば、285~377℃(544~711°F)に弱い吸熱、490℃(914°F)に中程度の吸熱、527℃(981°F)に強い吸熱が見られた。空気中の等温熱天秤分析によれば400℃で3時間後の重量損失は16%であつた。

実施例 5

本実施例は下記式(XV)のポリエステルの製造について述べる。この実施例の方法によつて得たポリエステルをポリエステルEと称する。

(XV)



(上式でnは10~70である)

製造に用いた成分の種類と使用量は下記の如くである。

| 成分 | 物質名 | 使用量 | |
|----|--------------|-------|------|
| | | グラム | モル |
| A | パラヒドロキシ安息香酸 | 138 | 1 |
| B | ジフェニルイソフタレート | 818 | 1 |
| C | フェニルアセテート | 170 | 1.25 |
| D | 塩化水素 | - | - |
| E | サリチノール 77 | 500 | - |
| F | ハイドロキノン | 111.1 | 1.01 |
| G | サリチノール 77 | 500 | - |

成分Aから成分Gまでの成分を、実施例1に記載の四つ口フラスコに導入した。鹽素を導入口か

15

ら徐々に導入する。フラスコと内容物を180℃に加熱し、そこでHOIを反応混合物中へバブルさせる。出口のヘッド温度を、上記の酸-エステル間のエステル交換反応の適110~120℃に保つ。反応混合物は180℃で3時間攪拌し、それにより128グラムの留出物が捕集される。温度を200℃にまで上昇させ、この温度で1時間半反応混合物の攪拌を行なつて後、成分Bを添加する。ついで反応混合物を220℃で1時間半攪拌し、HOIの導入は中止して出口のヘッド温度を180~190℃に上昇させる。更に12グラムの留出物が付加的にこの間に受器に捕集される。成分Fを導入し温度を270℃に上昇せしめる。反応混合物を270℃で3時間攪拌し、それにより75グラムの留出物が捕集される。反応混合物はついで昇温速度10℃/時間で270℃から300℃に昇温せしめ、300℃で1時間半攪拌する。反応混合物を310℃で更に1時間攪拌した後、成分Gを添加し、320℃で16時間反応混合物を攪拌する。最後に反応混合物を340℃で3時間攪拌した。全操作中で留出物の全量は362グラムが捕集された。150℃に冷却後、反応混合物を激しく攪拌しながら、約3リットルのn-ヘプタン中に徐々に注いで、混合物を一夜室温で放置する。濾過により固体物質を回収し、ソックスレーのコップ中に入れてn-ヘプタンで一夜抽出し、濾液を除去する。固体物質は110℃で一夜真空乾燥して、334グラムのポリマー(理論量の92.8%)が得られた。これをポリエステルBと名づける。

ポリエステルBの分子量は約3760であつた。
熱的性質:

このポリマーは371℃(700°F)で透明な溶融体形成する。融点は343℃(650°F)以上の温度で延伸出来る。

実施例 6

本実施例によるポリエステルをポリエステルFと称する。製造のために用いた成分の種類及び使

16

用量は下記の如くである。

| 成分 | 物質名 | 使用量 | |
|------|--------------|-----|------|
| | | グラム | モル |
| 5 A | パラヒドロキシ安息香酸 | 138 | 1 |
| B | フェニルアセテート | 170 | 1.25 |
| C | ジフェニルイソフタレート | 159 | 0.50 |
| D | 塩化水素 | - | - |
| 10 E | ハイドロキノ | 55 | 0.50 |
| F | サミノール 77 | 277 | - |

成分AないしCまでの成分を180℃に加熱し、HOIをこの混合物中にバブルさせる。該混合物を180℃で6時間攪拌し、50グラムの留出物を捕集する。混合物を200℃で2時間攪拌すると、更に不添加的に17グラムの留出物が捕集される。この時点で、HOIの導入を中止し、成分Eを導入する。重合は混合物を280℃で1時間、300~310℃で2時間攪拌することにより実施され、成分Fを加えて、攪拌を320℃で6時間行なう。冷却後混合物にアセトンを添加し、濾過により固体を回収する。ついで固体をソックスレーのコップ中に置き、アセトンで一夜連続的に抽出を行なう。固体を110℃で真空乾燥して、191グラムのポリマー粉末(理論量の80%)を得た。これをポリエステルFと名づける。

熱的性質:

このポリマーの軟化点の実測値は255℃(492°F)であり、且つこの温度はこのポリマーがここで溶融する温度でもある。示差熱分析の結果、204℃(400°F)、230℃(446°F)及び251℃(482°F)で三つの吸熱を示す。

35 実施例 7

本発明のポリエステルをポリエステルGと称する。製造のために用いた成分の種類と使用量は下記の如くである。

17

| 成分 | 物質名 | 使用量 | |
|----|--------------|-------|-------|
| | | グラム | モル |
| A | パラヒドロキシ安息香酸 | 138 | 1 |
| B | フェニルアセテート | 170 | 1.25 |
| C | ジフェニルイソフタレート | 39.75 | 0.125 |
| D | 塩化水素 | — | — |
| E | ハイドロキノン | 15.75 | 0.133 |
| F | サニノール 77 | 500 | — |

製造方法は実施例6で述べた方法と同様であるが、成分BとFとを同時に添加し、それまでの留出物の量は80グラムであつた。全実験中に、留出物の全量225グラムが捕集された。ポリマーの収量は135グラムで理論量の90%であつた。このポリマーをポリエステルGと名づける。

熱的性質：

ポリマー粉末の軟化点は364℃(630°F)であつた。示差熱分析の結果、366~402℃(690~755°F)にわたり幅広い吸熱が見られた。

実施例 8

本実施例のポリエステルをポリエステルHと称する。合成のために用いた成分の種類と使用量は下記の如くである。

| 成分 | 物質名 | 使用量 | |
|----|--------------|-----|------|
| | | グラム | モル |
| A | パラヒドロキシ安息香酸 | 138 | 1 |
| B | フェニルアセテート | 170 | 1.25 |
| C | ジフェニルテラフタレート | 318 | 1 |
| D | サニノール 77 | 500 | — |
| E | 塩化水素 | — | — |
| F | レゾルシノール | 111 | 1.01 |
| G | サニノール 77 | 500 | — |

成分AないしDを実施例1に記載の如き装置を付けた四つ口の樹脂製容器に導入する。送入口を

18

180℃で7時間攪拌し、その間H₂Oを混合物中にバツプルさせた。この時点で64.5グラムの留出物が受器に捕集された。H₂Oの導入を中止して、混合物を220℃で1時間攪拌した。この5時点で成分Fを導入し、反応混合物の温度を10℃/時間の昇温速度で230℃から290℃に昇温せしめる。この間に182グラムの留出物が捕集される。反応混合物はついで300℃で2時間、310℃で1時間半、320℃で15時間、340℃で7時間攪拌する。全実験操作中での留出物の全量は353.5グラムであつた。成分Gを導入し、混合物を放置して150℃にまで冷却する。この時点で、混合物を攪拌しながら徐々に、3リットルのアセトン中に注加する。混合物はアセトンで、3リットルの石油エーテル(沸点30~60℃)を加えて、生成物の析出を助長する。濾過により固体を回収し、ミキサー破砕機中で粉碎し、ついでソックレー抽出器でヘキサンをを用いて抽出する。生成物は110℃で1時間真空乾燥し、ポリマー312グラム(理論量の86.7%)を得た。これをポリエステルHと名づける。

実施例 9

この実施例のポリエステルはポリエステルIと称する。製造に用いた成分及びその使用量を下記する。

| 成分 | 物質名 | 使用量 | |
|----|--------------|-----|-------|
| | | グラム | モル |
| A | パラヒドロキシ安息香酸 | 69 | 0.5 |
| B | フェニルアセテート | 85 | 0.625 |
| C | サニノール 77 | 250 | — |
| D | ジフェニルテラフタレート | 159 | 0.5 |
| E | 塩化水素 | — | — |
| F | p-p'-ジフェノール | 93 | 0.5 |
| G | サニノール | 250 | — |

成分AないしCを1リットルの四つ口樹脂製容器に導入し、実施例1同様な方法でポリマーの製造を行なつた。操作中の全留出量は193グラムであり、僅かに着色したポリマーの収量は定量的

19

であつて、これをポリエステルIと名づける。

ポリエステルIの分子量は約3700であつた。

熱的性質：

この物質の転化点は427℃(800°F)以上である。示差熱分析の結果、421℃(790°F)5に幅広い吸熱が見られる。空気中での等温熱天秤分析によれば、400℃で2時間後の重量損失は5%であつた。

実施例 10

この実施例のポリエステルをポリエステルJと10 称する。ポリマー製造のために用いた成分の種類、及び使用量は下記の如くである。

| 成分 | 物質名 | 使用量 | |
|----|--------------|-------|------|
| | | グラム | モル |
| A | パラヒドロキシ安息香酸 | 138 | 1 |
| B | フェニルアセテート | 170 | 1.25 |
| C | ジフェニルサレフタレート | 159 | 0.50 |
| D | ジフェニルイソフタレート | 159 | 0.50 |
| E | 塩化水素 | — | — |
| F | サートノール 77 | 500 | — |
| G | ハイドロキノン | 111.1 | 1.01 |
| H | サートノール 77 | 500 | — |

装置は実施例1に記載したものと同様のものを用い、成分AないしDをこれに導入して、窒素を導入口から徐々に導入する。内容物を180℃に30 加熱し、HClを混合物中にバブルさせ、その出入口のヘッド温度を110~120℃に維持する。180℃で7時間混合物を攪拌した後、HClの導入を中止する。70グラムの留出物が捕集されるが、混合物の温度を200℃に上昇せしめる。35 成分Fを導入し、220℃で1時間攪拌後、成分Gを添加する。温度は10℃/時間の昇温速度で320℃まで上昇させる。混合物を320℃で16時間、340℃で3時間攪拌した後、299グラムの留出物が捕集される。生成物を実施例1 40 に記載したと同様な方法で処置して、ポリマー粉末306グラム(理論量の87%)を得た。これをポリエステルJと名づける。

ポリエステルJの分子量は約2350であつた。

20

熱的性質：

この物質の軟化点はポリエステルA(実施例1)の軟化点より低い、範囲はかなり広がる。また空気中400℃における重量損失はポリエステルAのそれより大である。

実施例 11

この実施例ではアセテートを經由した合成法を示し、この方法で得られたポリエステルをポリエステルKと称する。ポリマー合成のために用いる成分の種類と使用量を下記に記載する。

| 成分 | 物質名 | 使用量 | |
|------|-------------|-----|-----|
| | | グラム | モル |
| 15 A | パラヒドロキシ安息香酸 | 138 | 1 |
| B | ハイドロキノン | 110 | 1 |
| C | 無水酢酸 | 357 | 3.5 |
| D | サートノール 77 | 500 | — |
| 20 E | テレフタル酸 | 166 | 1 |
| F | サートノール 77 | 500 | — |

窒素導入口、攪拌機、蒸留ヘッド及び温度計を装着した2リットルの四つ口樹脂製容器に、上記の成分AないしDまでの成分を導入する。反応の初期の段階には、反応系に窒素の導入は行なわな25 い。内容物を150℃で4時間半加熱し、蒸留ヘッドを約125℃に維持して、これにより酢酸のみを留去せしめる。混合物はついで160℃で3時間15分攪拌し、この時点までに全体で128グラムの酢酸が捕集される。成分E及びFを導入し、反応混合物上に弱い窒素気流を通過せしめる。反応混合物を攪拌しながら10℃/時間の昇温速度で180℃から210℃に昇温せしめる。ついで210℃で1時間半、230℃で1時間、250℃で2時間、270℃で3時間、280℃で1時間、290℃で1時間、300℃で2時間、310℃で1時間、320℃で16時間、そして最後に340℃で3時間攪拌を行なう。全反応操作中で主として酢酸よりなる留出物の全量414グラムで捕集される。混合物を放置して80℃に冷却した後、混合物を4リットルの容器に移し、2リットルのアセトンにこれに導入する。濾過により固体を回収し、ついでソックスレー抽出器でアセト

21

ンを用いて抽出を行なう。110℃で真空乾燥した後、ポリマーの345グラム（理論量の96%）を得た。これをポリエステルKと名づける。

熱的性質：

示差熱分析の結果232℃に吸熱があることが示された。

実施例 12

本実施例もまたアセテートを経由した合成法を示すものであり、これによるポリエステルをポリエステルLと称する。ポリマー合成に用いた成分の種類とその使用量は下記の如くである。

| 成分 | 物質名 | 使用量 | |
|----|---------------|------|----|
| | | グラム | モル |
| A | パラアセトキシ安息香酸 | 180 | 1 |
| B | イソフタル酸 | 166 | 1 |
| C | パラフェニレンジアセテート | 194 | 1 |
| D | サミノール 77 | 1000 | — |

「攪拌機、温度計、蒸留ヘッド及び真空導入口を装着した2リットルの四つ口攪拌容器に、上記の成分AからDまでを導入する。それら成分を真空雰囲気の下に保ち、容器及び内容物を210℃で2時間、230℃で1時間、250℃で3時間、270℃で2時間、290℃で1時間、310℃で1時間、320℃で16時間そして最後340℃で3時間攪拌を続行する。全実験操作中に全量が244グラムの溜出物を捕集した。生成物は実施例11と同様の方法で分離した。ポリマーの収量は332グラム（理論量の92.2%）であり、

22

これをポリエステルIと名づける。

実施例 13

本実施例もアセテートを経由した合成法を示し、これによるポリエステルをポリエステルMと称する。ポリマー合成に用いた成分とその使用量は下記の如くである。

| 成分 | 物質名 | 使用量 | |
|----|-------------|------|-----|
| | | グラム | モル |
| A | パラヒドロキシ安息香酸 | 188 | 1 |
| B | テレフタル酸 | 166 | 1 |
| C | レゾルシンノール | 110 | 1 |
| D | 無水酢酸 | 357 | 3.8 |
| E | サミノール 77 | 1000 | — |

装置は実施例11に記載したものと同様である。上記成分を導入した後、150℃で20時間、170℃で4時間、180℃で1時間、190℃で1時間、200℃で1時間、210℃で3時間、230℃で1時間、240℃で1時間、250℃で2時間、270℃で1時間、280℃で1時間、290℃で1時間、300℃で45分間、320℃で16時間、そして最後に340℃で3時間攪拌を続ける。固体は実施例11に述べたと同様の方法で分離した。ポリマーの収量は300グラム（理論量の89.5%）が得られた。これをポリエステルNと名づける。

上記の各実施例の結果を次に示す表で一括して記載する。

23

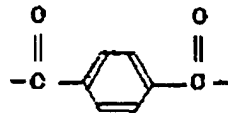
24

| 実施例 | ポリエステル | 成 分 | 成分のモル比 | 合成法 | P成分の量 (モル%) | 軟化点又は融点 (°C) |
|-----|--------|---------|---------|-----|----------------|--------------------|
| 1 | A | T:P:H | 1:1:1 | PE | 33-⅓ | 920 ⁽¹⁾ |
| 2 | B | T:P:H | 1:2:1 | PE | 50 | 820 ⁽¹⁾ |
| 3 | C | T:P:H | 1:4:1 | PE | 66-⅔ | 810 ⁽¹⁾ |
| 4 | D | T:P:H | 1:18:1 | PE | 90 | 890 ⁽¹⁾ |
| 5 | E | I:P:H | 1:1:1 | PE | 33-⅓ | 700 ⁽²⁾ |
| 6 | F | I:P:H | 1:2:1 | PE | 50 | 492 ⁽²⁾ |
| 7 | G | I:P:H | 1:8:1 | PE | 80 | 630 ⁽²⁾ |
| 8 | H | T:P:R | 1:1:1 | PE | 33-⅓ | — |
| 9 | I | T:P:D | 1:1:1 | PE | 33-⅓ | 800 ⁽¹⁾ |
| 10 | J | T:I:P:H | 1:1:2:2 | PE | 33-⅓ | — |
| 11 | K | T:P:H | 1:1:1 | A | 33-⅓ | — |
| 12 | L | I:P:H | 1:1:1 | A | 33-⅓ | — |
| 13 | M | T:P:R | 1:1:1 | A | 33-⅓ | — |

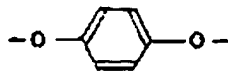
(註) (1) 軟化点 (2) 融点

上記の表において第3欄はポリエステルの構成成分を示すものであり、そこで用いられている略号は下記の如き意味のものである。

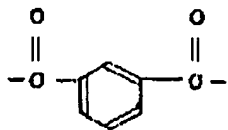
T=テレフタロイル基=



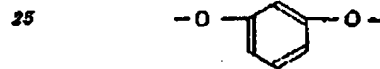
H=パラオキシフェニレン基=



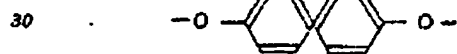
I=イソフタロイル基=



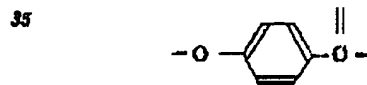
B=メタジオキシフェニレン基=



D=p,p'-ジオキシビフェニレン基=



P=パラオキシベンゾイル基=



表の第5欄の合成法において、PEの略号はフェニルエステル経由の合成法を意味するものであり、この方法では反応の初期にパラ-ヒドロキシ安息香酸のフェニルエステルが形成される段階でパラオキシベンゾイル単位が導入されるものである。またAの略号はアセテート経由の合成法を意

25

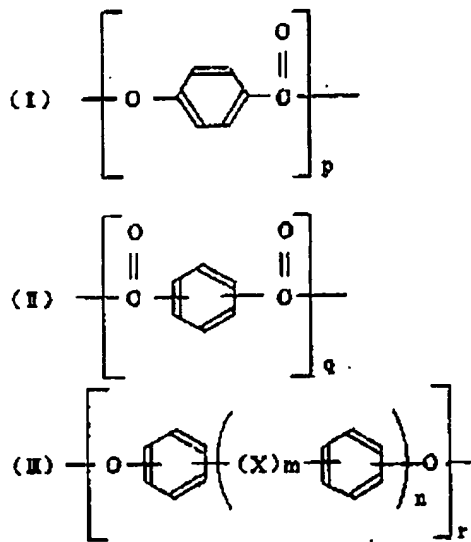
味するものであり、この方法では反応の初期にパラアセトオキシ安息香酸が形成される段階でパラオキシベンゾイル単位が導入されるものである。

表の第6欄のパラオキシベンゾイル単位のモル%は、第4欄の値から計算したものである。第7欄で(1)で示された値は軟化点を表わし、(2)で表わされた値は融点を表わす。

上表のポリエステルAないしDの軟化点とポリエステルEないしHの融点を、図面でグラフ的に表示した。このグラフより明かなことは、本発明の共重合ポリエステルは、パラオキシベンゾイル単位のホモポリエステルや成いはテレフタル酸とハイドロキノンより合成された反応生成物よりも低い軟化点あるいは融点を有することである。

本発明の種々の実施態様を以下に記載する。

1. 式(I)及び(II)の反復単位よりなるポリエステル:

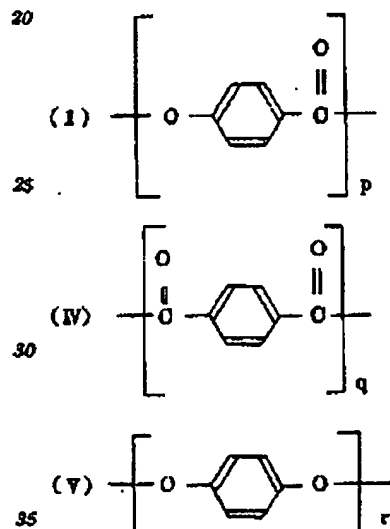


[上式においてXは-O-又は-SO₂-であり; mは0又は1であり; nは0又は1であり; q:r=10:15ないし15:10であり; p:q=1:100ないし100:1であり; p+q+r=3ないし600であり; 式(I)又は(II)の単位のカルボニル基は式(I)又は(II)の単位のおキシ基に結合し、式(I)又は(II)の単位のおキシ基は式(I)又は(II)の単位のカルボニル基に結合し; 式(III)

26

の単位のカルボニル基は互いにメタ位又はパラ位にあり; 式(III)の単位のおキシ基は互いにメタ位又はパラ位にある]。

2. 上記態様1において式(II)の単位のカルボニル基は互いにパラ位にあるポリエステル。
 3. 態様1において式(III)の単位のおキシ基は互いにパラ位にあるポリエステル。
 4. 態様1においてカルボニル基及びおキシ基は共に互いにパラ位にあるポリエステル。
 5. 態様1においてメタフェエレン基対パラフェエレン基の比率が1:10より大である。
 6. 態様1においてq:rが10:11ないし11:10であるポリエステル。
 7. 態様1においてp:qが10:100ないし100:10であるポリエステル。
 8. 態様1においてp+q+rが30ないし200であるポリエステル。
 9. 式(I), (IV)及び(V)の反復単位よりなるポリエステル:

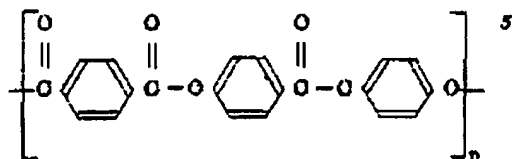


[上式においてq:rは10:11ないし11:10であり; p:q=10:100ないし100:10であり; p+q+r=30ないし200であり; 式(I)又は(IV)の単位のカルボニル基は式(I)又は(V)の単位のおキシ基に結合し、式(I)又は(V)の単位のおキシ基は式(I)又は(IV)の単位のカルボニル基に結合し; 式(IV)の単位のカルボニル

27

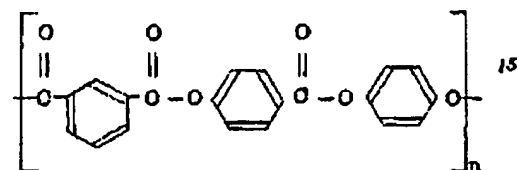
基は互いにパラ位にあり；式(V)の単位のお
キシ基は互いにパラ位にある〕。

10. 下記式の図様9のポリエステル：



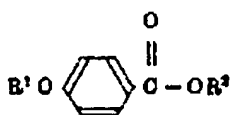
(但し n は 10 ~ 70)

11. 下記式の図様1のポリエステル：

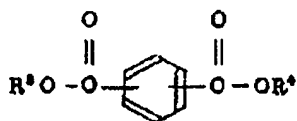


(但し n は 10 ~ 70)

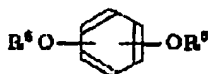
12.A. 下記式のおキシベンゾイル化合物と



B. 下記式の芳香族ジカルボニル化合物と



C. 下記式のジオキシベンゼン化合物との



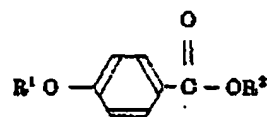
重合反応生成物を含有してなるポリエステル：

(但し反応にさいし B : C のモル比は 15 :
10 ないし 10 : 15 であり、A : B のモル比
は 1 : 100 ないし 100 : 1 であり； R¹、

28

R² 及び R³ は水素、ベンゾイル基、低級アルカ
ノイル基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれ
たものであり、R¹、R² 及び R³ は水素、フェニ
ル基、ベンジル基、低級アルキル基よりなる群
からそれぞれ独立に選ばれたものであり；ジカ
ルボニル化合物のカルボニル基は互いにメタ位
又はパラ位にありジオキシベンゼン化合物のお
キシ基は互いにメタ位又はパラ位にあるものと
する〕。

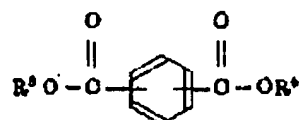
10 13.A. 式



のおキシベンゾイル化合物：

B. 式

20



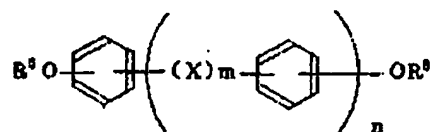
の芳香族ジカルボニル化合物：

25

及び

C. 式

30



の芳香族ジオキシ化合物：

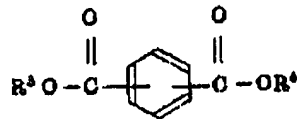
(上式中 X は -O- 又は -SO₂-, m は 0 又
は 1、n は 0 又は 1 であり； B : C のモル比
は 15 : 10 ないし 10 : 15 であり、A :
B のモル比は 1 : 100 ないし 100 : 1 で
あり； R¹、R² 及び R³ は水素、ベンゾイル
基及び低級アルカノイル基よりなる群からそ
れぞれ独立に選ばれたものであり； R²、R³
及び R⁴ は水素、フェニル基、ベンジル基及
び低級アルキル基よりなる群からそれぞれ独
立に選ばれたものであり；該ジカルボニル化
合物のカルボニル基は互いにメタ位又はパラ
位にあり、該ジオキシ化合物のおキシ基は互

40

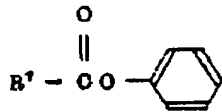
29

いにメタ位又はパラ位にある〕
を縮合せしめることを特徴とする耐熱性ポリエ
ステルの製造法。

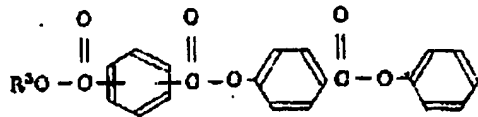
14(II) パラヒドロキシ安息香酸と式



の芳香族ジカルボニル化合物とを式



のモノエステルの存在下に反応せしめて、式



のトリエステルを生成せしめる工程。

(但し上式中において、 R^3 と R^4 は水素、フ
エニル基、低級アルキル基よりなる群からそ
れぞれ独立に選ばれたものであり； R^5 は低
級アルキル基であり；該ジカルボニル化合物※

※

のカルボキシル基は互いにメタ位又はパラ位に
あるものとする)、及び

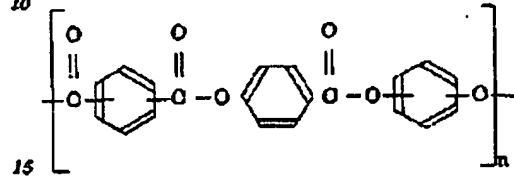
(II) 熱した後記トリエステルを式

5



のジヒドロキシベンゼン(但しヒドロキシ基
は互いにメタ位又はパラ位にあるものとする)
と反応せしめて、式

10



15

(但し n は10~70)

のポリエステルを生成せしめる工程の2つの
工程よりなることを特徴とする耐熱性ポリエ
ステルの製造法。

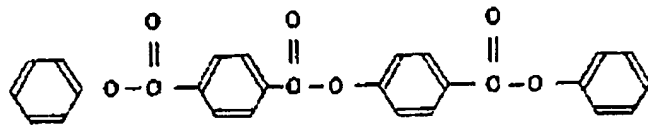
20

15(IIA, パラヒドロキシ安息香酸

B, ジフェニルテレフタレート

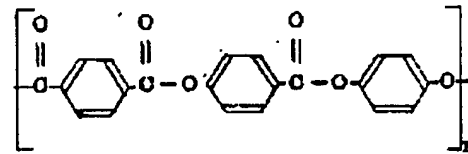
O, フェニルアセテート

を、A:Bのモル比が1:1ないし10:
1であり、A:Oのモル比が1:1ない
し10:1として、 HOI の存在下に約
160℃ないし約200℃で接触せしめるこ
とにより、式



のトリエステルを生成せしめる工程、及び

(II) 該トリエステルをヒドロキノンと約
250℃ないし350℃で、ヒドロキノン
对该トリエステルのモル比が1:1ない
し10:1として接触せしめることにより、40
式



(但し n は10~70)

のポリエステルを生成せしめる工程、
の2つの工程をこの順序で行なうことを特徴と

31

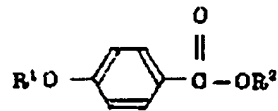
する耐熱性ポリエステル製造法。

16. 態様1のポリエステルで被覆された基材。

17. 態様1のポリエステルの線維。

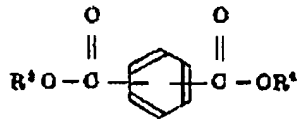
特許請求の範囲

1 A. 式



のオキシベンゾイル化合物：

B. 式

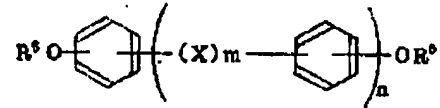


の芳香族ジカルボニル化合物：

及び

32

O. 式



の芳香族ジオキシン化合物：

[上式中Xは-O-又は-SO₂-, mは0又は

1, nは0又は1であり；B：Oのモル比は

15：10ないし10：15であり、A：Bの

モル比は1：100ないし100：1であり；

R¹, R²及びR³は水素、ベンゾイル基及び低

級アルカノイル基よりなる群からそれぞれ独立

に選ばれたものであり；R⁴, R⁵及びR⁶は水

素、フェニル基、ベンジル基及び低級アルキル

基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれたもの

であり；該ジカルボニル化合物のカルボニル基

は互いにメタ位又はパラ位にあり、該ジオキシン

化合物のオキシ基は互いにメタ位又はパラ位に

ある]

20を組合せしめることを特徴とする耐熱性ポリエ

ステルの製造法。

